Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über einige Derivate des Conydrin's und des Pseudoconydrin's.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Freitag, den 5. August 1898, Vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

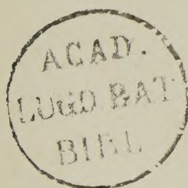
Wilhelm Schönfelder.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Erich Dehnel,**

Herr Dr. phil. **Fritz Mende,**

Assistent an der agricultur-chem. Versuchsstation der Landwirtschaftskammer von Schlesien.



Breslau 1898.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinem verstorbenen guten Vater

in dankbarer Erinnerung

und

meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde vom Sommer-Semester 1897 bis Sommer-Semester 1898 im chemischen Institute der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die vielseitige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und für sein mir stets in reichem Masse bewiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0146

Die Synthese des Harnstoffs durch Wöhler im Jahre 1828 lieferte den Beweis, dass organische Verbindungen nicht nur im lebenden Organismus, sondern auch ausserhalb desselben künstlich gebildet werden können. Es war dadurch die Möglichkeit gegeben, tierische und pflanzliche Stoffwechselprodukte, Verbindungen, die allein der lebende Organismus hervorbringt, durch chemische Synthese zu gewinnen.

Seitdem sind auf dem Gebiete des Pflanzen- und Tierreichs eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen von zum Teil äusserst kompliciertem Bau synthetisch dargestellt worden. Indessen gelang es während mehrerer Jahrzehnte nicht, die sogenannten Alkaloïde, jene Verbindungen, die wegen ihrer besonderen chemischen und vor allem physiologischen Eigenschaften der Gegenstand eifrigster Forschung waren, ihrem inneren Bau nach zu erkennen. Einen tieferen Einblick in die Verkettung der Kohlenstoffatome im Molekül dieser Basen konnte man erst erlangen, als man erkannt hatte, dass die Alkaloïde als Derivate des Pyridin's zu betrachten seien, dieses selbst aber dieselbe Verkettung der C-Atome zeige, wie das Benzol, von dem es sich nur dadurch unterscheidet, dass für eine CH-Gruppe der dreiwertige Stickstoff eingetreten ist.

Die Constitution der einfacheren, der sauerstofffreien Basen fand teilweise ihre Aufklärung durch die Arbeiten von Hofmann[1]), Königs[2]) und Wischnegradsky[3]); aber

---

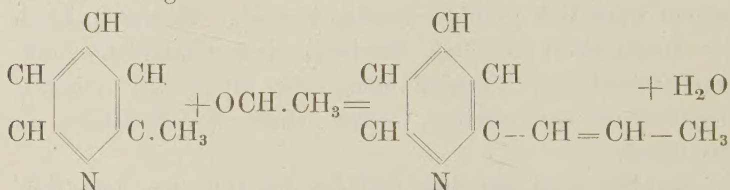
1) Ber. XIV, 705. 2) Ber. XIV, 1857.

3) Krakau, Ber. 2316.

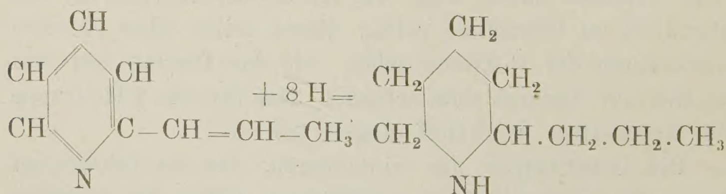
1*

nach dieser Richtung hin geradezu Epoche machend war es, als es nach zahlreichen, erfolglosen Versuchen der bedeutendsten Forscher endlich Ladenburg gelang, einerseits durch Reduktion des Pyridin's das Piperidin, ein Spaltungsprodukt des im Pfeffer enthaltenen Piperin's zu gewinnen, andrerseits aber das Coniin, das Alkaloïd des Schierlings, als α-Propylpiperidin rein synthetisch darzustellen.

Um letzteres zu erreichen, liess Ladenburg Paraldehyd auf α-Picolin im zugeschmolzenen Rohr bei 250—260° einwirken und erhielt das α-Allylpyridin,[1]) entsprechend der Gleichung:



Es ist dieser Körper aufzufassen als ein Pyridin, in welchem ein Wasserstoff in α-Stellung durch die Allylgruppe vertreten ist. Durch Reduktion dieses α-Allylpyridin's nach der von Ladenburg gegebenen, allgemein gültigen Methode zur Reduktion von Pyridinbasen mittelst Natrium und absolutem Alkohol, gelang es unter Lösen der doppelten Bindungen im Kern, wie in der Seitenkette, acht Atome Wasserstoff anzulagern und so mit nahezu quantitativer Ausbeute das α-Propylpiperidin als inaktives Coniin zu erhalten:



Um eine vollständige, chemische und physikalische Uebereinstimmung mit dem rechtsdrehenden, natürlichen

[1]) Ber. XIX, 439.

Coniin zu erzielen, mussten Mittel und Wege gefunden werden, um das erhaltene, inaktive Coniin in seine beiden optisch aktiven Componenten zu spalten. Auch dies gelang Ladenburg, indem er durch fraktionierte Krystallisation der Lösung des rechtsweinsauren Salzes diese Trennung herbeiführte. Er erhielt auf diese Weise das Rechts-Coniin, welches sich als vollständig identisch erwies mit der in der Natur vorkommenden Base und auch dieselben physiologischen Wirkungen zeigte. Auch das Links-Coniin wurde von Ladenburg aus der Mutterlauge des Rechts-Coniin-Jodcadmium-Salzes dargestellt.

Es ist demnach das Coniin das erste Alkaloïd, dessen Synthese in durchaus vollkommener Weise ausgeführt worden ist. Dem Coniin sehr nahestehend und für die vorliegende Arbeit wichtiger, ist das neben diesem in Conium maculatum frei vorkommende Conydrin.

Dasselbe wurde im Jahre 1856 von Wertheim entdeckt,[1]) der ihm die Formel: $C_8 H_{17} NO$ gab. Der Körper krystallisiert in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die schwach nach Coniin riechen, bei 120° schmelzen und bei 226° ohne Zersetzung sieden.

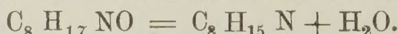
Als Wertheim das Conydrin der Einwirkung wasserentziehender Mittel unterwarf, indem er Phosphorsäureanhydrid bei 100° in einer Wasserstoffatmosphäre auf dasselbe einwirken liess, erhielt er eine Base von der Zusammensetzung $C_8 H_{15} N$, die sowohl in ihren physikalischen und physiologischen Eigenschaften, als auch nach der Analyse des salzsauren Salzes übereinstimmte mit dem direkt aus der Schierlingspflanze dargestellten Coniin. — Es wurde nun aber durch unzweifelhafte Versuche von Hofmann[2]) der Nachweis geführt, dass das Molekül des Coniins nicht fünfzehn, sondern siebzehn Atome Wasserstoff enthält, und man konnte daher die von Wertheim beobachtete Coniinbildung nur noch dann als durch den

---

1) Ann. chem. Pharm. CXXVII, 75.

2) Ber. XIV, 70.

Austritt von Wasser aus dem Conydrin erfolgt betrachten, wenn man in der letzteren Base einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff annahm, so dass dann seine Formel $C_8 H_{19} NO$ sein musste. Eine erneute Analyse der Base selbst ergab jedoch die Richtigkeit der von Wertheim ursprünglich gegebenen Conydrinformel, und es mussten daher ernste Zweifel auftauchen, ob die von Wertheim durch H_2O-Abspaltung aus dem Conydrin gewonnene Base wirklich Coniin gewesen sei, oder ob nicht vielmehr eine Verbindung entstanden, die dem Coniin zwar ähnlich sei, aber 2 Atome Wasserstoff weniger enthielte. Eine Wiederholung des Wertheim'schen Versuches, die durch Hofmann[1]) genau nach dem von diesem angegebenen Verfahren ausgeführt wurde, ergab, dass die Umbildung des Conydrin's ganz im Sinne der Wertheim'schen Auffassung verläuft:



$$C_8 H_{17} NO = C_8 H_{15} N + H_2O.$$

Hofmann erhielt ein flüchtiges Oel von stark basischem Charakter, welches täuschend den Geruch des Coniins besitzt. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass dieses Oel keineswegs ein einheitlicher Körper war, sondern nach Hofmann im Wesentlichen aus 2 isomeren Basen von der Formel $C_8 H_{15} N$ bestand, die er als Coniceïne bezeichnete, und von denen die eine sekundären, die andere tertiären Charakter zeigte.

Nachdem auf diese Weise die empirische Formel des Conydrin's unzweifelhaft festgestellt worden war, wurden Versuche gemacht, seine Constitution zu erforschen. Es musste zunächst von Interesse sein die Natur des Sauerstoffatoms zu ermitteln. Um dies zu erreichen, wandte Hofmann[2]) dieselbe Methode an, vermöge deren es Ladenburg gelungen war, den Nachweis einer Hydroxyl-Gruppe im Tropin zu führen. Er liess rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf das Conydrin einwirken und erhielt farblose, prismatische Krystalle, die sich aus Wasser

1) Ber. XVIII, 5.

2) Ber. XVIII, 21.

umkrystallisieren liessen. Die Analyse des entstandenen Körpers ergab, dass derselbe die Zusammensetzung $C_8 H_{17} NJ_2$ hatte, also aus dem Conydrin entstanden war durch Substitution von 2 Atomen Jod für 1 Atom Sauerstoff.



$$C_8 H_{17} NO + 2HJ = C_8 H_{17} NJ_2 + H_2 O.$$

Es zeigte sich, dass diese Verbindung nichts anderes war, als das Jodhydrat eines jodürten Coniin's: $C_8 H_{16} JN . HJ$ und bei der Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure glatt in Coniin überging. Wurde diese jodürte Base mit Natronlauge oder mit Kalk destilliert, so erhielt man zwei Körper von der Zusammensetzung $C_8 H_{15} N$, die nichts anderes waren, als die vorhin bereits erwähnten (α und β) Coniceïne.

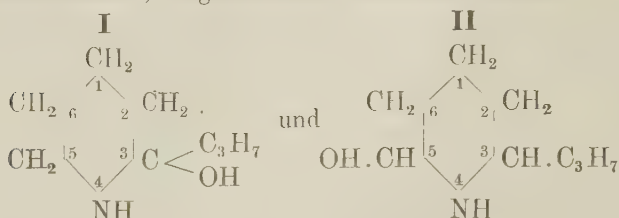
Die Umsetzung des Conydrin's in eine jodürte Base, die bei der Reduktion leicht in Coniin überging, und die vorher erwähnte Abspaltung von Wasser führte Hofmann zu der Ansicht, dass im Conydrin eine Hydroxylgruppe enthalten sein müsste.

Nachdem Hofmann schon früher den Beweis erbracht hatte, dass das Coniin eine Pyridinbase sei[1]), glaubte er aus der Umwandlung der jodürten Base in jenes Alkaloïd schliessen zu dürfen, dass auch das Conydrin einen hydrierten Pyridinring und wie jenes die Propylgruppe in α-Stellung enthielte Die Bestimmung des Ortes, in welchem sich die Hydroxylgruppe im Molekül befindet, erwies sich als ungemein schwierig; Hofmann sprach die Vermutung aus, dass sich Stickstoff und Hydroxylgruppe in einer der beiden Ortho-Stellungen zu einander befinden, wofür der Umstand sprechen dürfte, dass die wesentlichen Produkte, die durch Wasserabspaltung entstehen, eine sekundäre und eine tertiäre Base sind. Bei Bildung der ersteren würde sich die OH-Gruppe mit einem Atom H des benachbarten Kohlenstoffatoms, bei Bildung letzterer mit dem noch am Stickstoff vorhandenen Wasserstoff vereinigen.

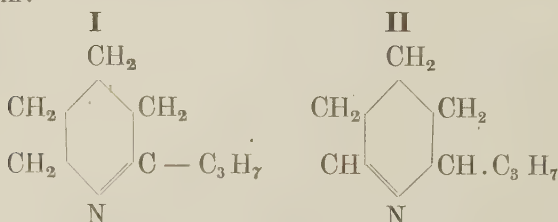
---

1) Ber. XVI, 825.

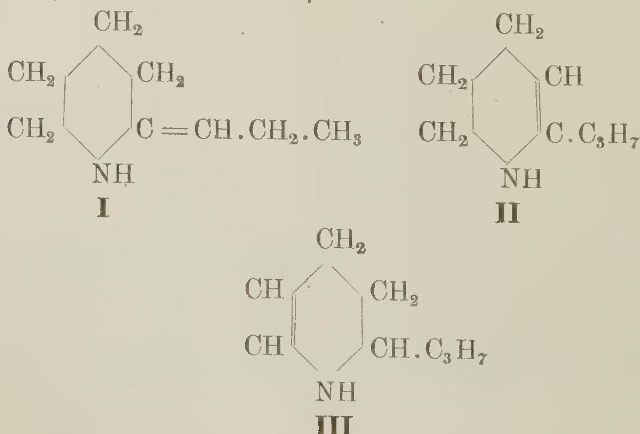
Entsprechend dieser Auffassung sind für das Conydrin nach Lellmann [1]) folgende zwei Formeln denkbar:



Nach Hofmann würde nun bei Bildung des tertiären α-Coniceïn's die Wasserabspaltung bei 3 und 4 oder bei 4 und 5, bei Bildung des sekundären Coniceïn's diese aber bei 3 (durch Vereinigung der OH-Gruppe mit einem H-Atom der Propylgruppe) oder bei 3 und 2, bez. bei 5 und 6 eintreten, sodass man für das tertiäre α-Produkt die Formeln:



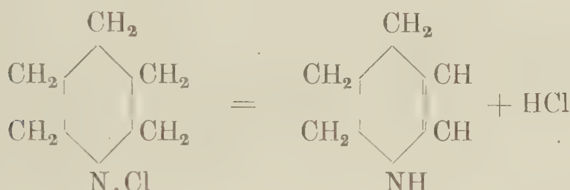
erhielte; für das sekundäre β-Coniceïn aber:



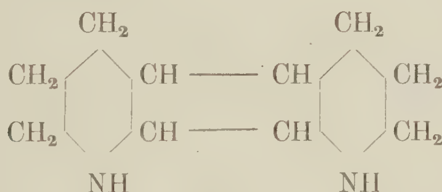
---

[1]) Ber. XXII, 1003.

Es zeigte sich indessen bald, dass die für die sekundäre Verbindung angegebene Formel III nicht zutreffend sein dürfte. Dieselbe enthält den Atomcomplex: CH=CH · NH; Versuche von Lellmann und Schwaderer[1]) hatten ergeben, dass Körper, welche eine derartige Gruppe als Element eines Ringes enthalten, meistens die Eigenschaft besässen, sich zu einem Doppelmolekül zu polymerisieren. Dieser Nachweis wurde geführt dadurch, dass man ein, mittelst Chlorkalk am Stickstoff gechlortes Piperidin C_5-H_{10} N.Cl[2]) mit alkoholischem Kali behandelte. Hierbei verlor dieser Körper die Elemente der Salzsäure und ging in ein sekundäres Piperideïn über, entsprechend den Formeln:



Diese Base ist indessen nur im Dampfzustande existenzfähig und polymerisiert sich bei niederer Temperatur sogleich zu Dipiperideïn:



Da Hofmann über das β-Coniceïn keinerlei Angaben machte, die auf ein grösseres Molekulargewicht als C_8 H_{15} N hinwiesen, da also nicht anzunehmen war, dass eine Polymerisation eintrat, so glaubte man die für das sekundäre Coniceïn angegebene Formel III verwerfen zu dürfen. Diese Annahme fand ihre Bestätigung, als es Hofmann gelang, unter den, sich vom Coniin ableitenden wasser-

---

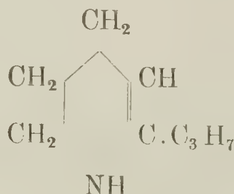
1) Ber. XXII, 1000. 2) Ber. XXI, 1922.

stoffärmeren Basen eine zu finden, die sich der Polymerisation fähig zeigte.[1])

Es war dies das von ihm sogenannte Coniceïdin $C_{16}H_{26}N_2$, welches er erhalten hatte durch Wasserabspaltung aus dem Oxyconiin: $2C_8H_{15}NO = C_{16}H_{26}N_2 + 2H_2O$.

Auf Grund dieser Thatsachen musste man, wie vorhin bereits erwähnt wurde, die für das β-Coniceïn angenommene Formel III fallen lassen, woraus folgte, dass auch die für das tertiäre α-Coniceïn angegebene Formel II (Seite 10) und damit auch die für das Conydrin vorausgesetzte Formel II zu verwerfen waren.

Bald konnte nun auch nachgewiesen werden, dass die für das β-Coniceïn angeführte Formel II der Zusammensetzung jenes Körpers nicht entsprechen konnte. Hofmann[2]) hatte aus dem Coniin durch Behandeln mit Brom und Kalilauge neben α-Coniceïn einen Körper von der Zusammensetzung C_8H_{15}-N erhalten, der aber weder mit diesem noch mit der sekundären Base identisch war und den er zur Unterscheidung als γ-Coniceïn bezeichnete. Dieser Körper, der sekundärer Natur war, besass nicht die Eigenschaft, sich zu polymerisieren; er konnte also entsprechend den früheren Ausführungen nicht die Gruppe CH=CH - NH enthalten und ihm damit auch nicht die für das sekundäre β-Coniceïn fälschlich angeführte Formel III zu kommen. Hofmann sprach bald die Vermutung aus, dass dem γ-Conicein die Formel (II)

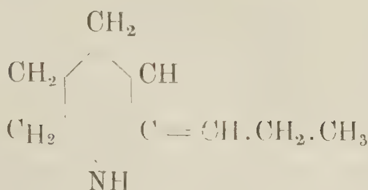


zuzuweisen wäre. Dieselbe wurde bestättigt durch Versuche von Lellmann und Müller.[3]) Neben der eben ange-

---

[1]) Ber. XVIII, 128. [2]) Ber. XVIII, 5 u. 109.
[3]) Ber. XXIII, 680.

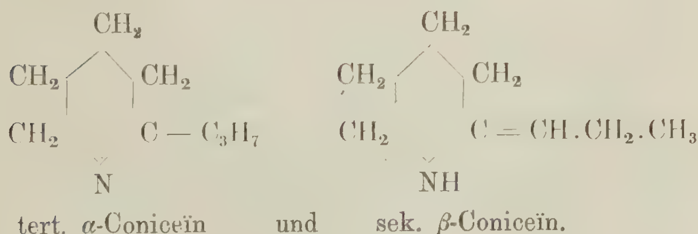
führten Formel war für das γ-Coniceïn noch die folgende denkbar:



Nun zeigte sich aber, dass der in Frage kommende Körper bei der Destillation mit Zinkstaub dasselbe Propylpyridin lieferte, welches man bei der H-Entziehung des Coniins erhält, woraus ohne weiteres zu folgern war, dass das γ-Coniceïn die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome im Pyridinringe und nicht in der Seitenkette enthalten musste, und dass ihm also die erstere der beiden soeben angeführten Formeln zuzuweisen war.

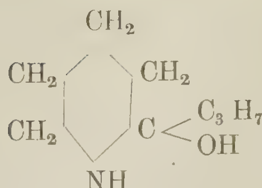
Dies ist aber gerade diejenige, die früher (S. 12) für das sekundäre β-Coniceïn an II. Stelle in Frage kam, es konnte somit für diese Base nur die unter I angegebene Constitution übrig bleiben.

Man glaubte also, um kurz zu wiederholen, dem von Hofmann aus dem Conydrin durch H_2O-Abspaltung gewonnenen α- und β-Coniceïn folgende Formeln beilegen zu können:



tert. α-Coniceïn und sek. β-Coniceïn.

Auf Grund dieser Erfahrungen musste man dem Conydrin dann folgende Gestaltung geben:



Eine Wiederholung der Hofmann'schen Versuche zeigte aber, dass die in Folge derselben gemachten Voraussetzungen nicht ganz einwandsfrei waren. Lellmann[1]) zeigte nämlich, dass das von Hofmann auf verschiedenen Wegen erhaltene α-Coniceïn drei verschiedene Isomere darstellte, die er als α-, δ- und ε-Coniceïn bezeichnete.

Lellmann fand, dass der durch Behandlung von Conydrin mit Salzsäure gewonnene Körper dem von Hofmann gefundenen α-Coniceïn vollständig entsprach.

Liess er indessen, entsprechend der Angabe desselben Autors Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor unter Erhitzen auf das Conydrin einwirken, so bildete sich aus dem auf diese Weise erhaltenen Jodhydrat $C_8 H_{16} JN . HJ$ nicht das α-Coniceïn, sondern ein neues Isomeres, das ε-Coniceïn.[2]) Lellmann charakterisiert diese Verbindung als eine tertiäre Base und giebt mehrere Unterschiede mit dem α-Coniceïn an, von denen besonders hervorgehoben zu werden verdient das optische Verhalten des ε-Coniceïn's; dasselbe enthielt noch das asymetrische Kohlenstoffatom und drehte die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Ehe hieraus Folgerungen gezogen werden und Versuche einer Constitution des neuen Körpers angegeben werden, soll kurz noch die Gewinnung des δ-Coniceïn's folgen.

Lellmann erhielt dasselbe,[3]) als er dem aus Coniin und unterbromigsaurem Natron dargestellten Bromconiin: $C_8 H_{16} N . Br$ durch Einwirkung von Schwefelsäure die Elemente des Bromwasserstoff's entzog. Das δ-Coniceïn ist der entsprechenden α-Verbindung sehr ähnlich; es ist

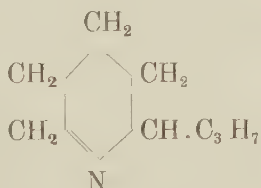
---

[1]) Ber. XXIII, 2141. [2]) Ann. 259, 200.
[3]) Ann. 259, 194.

ebenfalls tertiärer Natur, ist nicht hygroskopisch und erweist sich als linksdrehend.

Das Auftreten dieser beiden neuen Isomeren ist nach den ursprünglich für die Coniceïne angenommenen Constitutionsformeln sehr schwer zu erklären, denn nach diesen sind doch im Ganzen nur drei Isomere möglich. Wollte man das δ- und ε-Coniceïn auf diese beziehen, so musste man die Hofmann'sche Annahme fallen lassen, dass bei der Wasserabspaltung sich die OH-Gruppe mit einem H-Atom des benachbarten Kohlenstoff- bezw. Stickstoffatoms verbinde. Dem steht gegenüber, dass die Mehrheit der durch H_2O-Abspaltung aus hydroxylierten Verbindungen entstandenen ungesättigten Körper sich dem Gesetze fügen, auf welches sich die Hofmann'sche Annahme stützt.

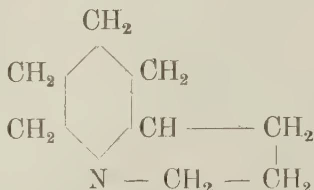
Lellmann zeigte, dass weder das δ noch das ε-Coniceïn von Zinn und Salzsäure, bezw. von Natrium und Alkohol reduciert wurden und schloss daraus, dass beide keine doppelte Kohlenstoff-Stickstoffbindung besitzen konnten, dass ihnen also nachstehende Formel nicht entsprechen konnte:



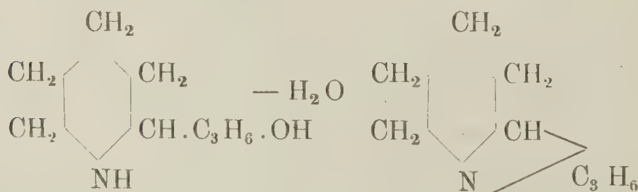
Diese Formel erwies sich noch aus einem anderen Grunde, wenigstens für das δ-Coniceïn als unwahrscheinlich. Durch Just[1]) war bei dem Chlorpiperidin nachgewiesen worden, dass diejenigen Piperidine, die das Halogenatom am Stickstoff gebunden enthalten, beim Zersetzen mit Schwefelsäure keine Basen von tertiärer Natur liefern könnten; da nun aber das δ-Coniceïn, dessen tertiärer Charakter unzweifelhaft feststeht, aus dem Bromconiin mittelst Schwefelsäure entstanden war, so konnte es aus

[1]) Ann. 259, 207.

oben angeführtem Grunde kaum einfach unter Austritt des Halogen's mit einem Wasserstoff des Kerns gebildet worden sein. Vielmehr glaubte man annehmen zu dürfen, dass bei dieser Bildungsweise der Propylrest in Mitleidenschaft gezogen würde, was mit folgender Formel in Einklang stehen würde:



Bei den Versuchen die Constitution des ε-Coniceïns zu ermitteln, gelangte Lellmann[1]) zu der Ansicht, dass die Hydroxylgruppe des Conydrin's sich in der Seitenkette befinden müsste, eine Vermutung, zu welcher, wie später gezeigt werden wird, auch Ladenburg[2]) auf andere Weise gelangte. Bei der Bildung des Coniceïn's müsste sich dann bei der Wasserabspaltung die Propylgruppe an den Stickstoff anschliessen, was Lellmann durch folgende Formeln veranschaulicht:



Wenn nun auch Lellmann für seine Vermutung positive Beweise nicht erbringen konnte, so glaubte er doch, dass dieselbe wesentlich gestützt würde durch die früher bereits erwähnte optische Aktivität der Coniceïne. Diese erwies, dass bei der Bildung derselben aus der natürlichen Base „das asymetrische Kohlenstoffatom sich nicht an der Reaktion beteiligt hat, und hieraus folgt, dass im Conydrin

---

1) Ann. 259, 207. 2) Ber. XXII, 2589.

die Hydroxylgruppe sich nicht am asymetrischen Kohlenstoff befindet."

Zu derselben Ansicht ist auch Ladenburg gelangt. Seine Coniinsynthese beruhte, wie im Beginne dieser Abhandlung gezeigt worden ist, auf der Kondensation von Paraldehyd mit α-Picolin unter Wasseraustritt und Reduktion des erhaltenen Allylpyridin's. Später ist es den unausgesetzten Bemühungen Ladenburg's [1]) geglückt, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen diese beiden Verbindungen sich ohne Wasserabspaltung kondensieren.

Durch Einwirkung von Formaldehyd und Acetaldehyd auf α-Picolin bei 130° wurden die Verbindungen:

$C_5 H_4 N . CH_2 . CH_2 OH$ und $C_5 H_4 N . CH_2 . CH OH . CH_3$

erhalten, welche man nach der von Ladenburg [2]) gegebenen Bezeichnungsweise als α-Picolyl-„alkin" und α-Picolylmethyl-„alkin" betrachten dürfte. Der letztere Körper liess sich durch Natrium und Alkohol reducieren zu Pipecolylmethylalkin: $C_5 H_9 . NH . CH_2 . CH OH . CH_3$, welches sich als ein Isomeres des Conydrin's erwies. — Es durfte nun die Erwartung gehegt werden, dass beide Körper, wenn nicht identisch, dann doch einander sehr nahestehend sein dürften. Diese Vermutung fand bald ihre Bestättigung; es erwiesen sich beide Körper als sekundäre Basen, die mit Natriumnitrit schwer lösliche Nitrosamine lieferten. Die Schmelzpunkte zeigten zwar eine nicht unbedeutende Differenz (die künstliche Base schmilzt bei 45—47°, die natürliche bei 120°) aber die Siedepunkte (224—226 bez. 226) waren fast dieselben. Am Auffälligsten aber war die Thatsache, dass das bei der Destillation in Form eines syrupösen Oeles erhaltene α-Pipecolylmethylalkin sofort erstarrte, wenn man einen Krystallsplitter des Conydrins hinzufügte. Die synthetisch gewonnene Base war allerdings optisch inaktiv im Gegensatz zu der natürlichen, die sich nach den Untersuchungen Ladenburg's als rechtsdrehend erwiesen hatte, aber es konnte angenommen

---

1) Ber. XXII, 2584. 2) Ber. XIV, 2709.

werden, dass jene sich bei der Aktivierung in zwei Modificationen spalten würde, von denen die rechtsdrehende dem Conydrin identisch wäre. — Andrerseits aber konnte auch eine Strukturverschiedenheit vermutet werden; unter der Voraussetzung, dass die CH-Gruppe sich im Propylrest befindet, und dieser die α-Stellung einnimmt, sind ausser dem α-Picolylmethylalkin noch denkbar das:

α-Lupetidylalkin: $C_5 H_9 (CH_2 . CH_2 . CH_2 OH) NH$ und
α-Piperidyläthylalkin: $C_5 H_9 (CH . OH . CH_2 . CH_3) NH$

von denen, wenn man von einer physikalischen (optischen) Isomerie absieht, eines mit dem Conydrin identisch sein müsste.

Die Versuche, die beiden noch unbekannten Basen darzustellen, waren um so notwendiger, als die durch ihre ausgezeichneten Alkaloïdpräparate bekannte Fabrik von E. Merk in Darmstadt im Schierling ein neues Isomeres des Conydrin's, das Pseudoconydrin, entdeckt hatte.

Dasselbe wurde untersucht von Ladenburg und Adam[1]); es bildet ein weisses Pulver, dessen Geruch an den des Conydrin's erinnert. Es ist leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol und wird aus Toluol in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen. Das neue Alkaloïd ist eine starke, sekundäre Base, die mit Säuren leicht lösliche Salze liefert. Es schmilzt bei 100—102°, sublimiert aber schon vorher in weissen Nadeln und siedet bei 229—231°.

Um die Constitution des Pseudoconydrin's und besonders die Natur des Sauerstoffatoms zu erforschen, schlugen Ladenburg und Adam denselben Weg ein, der beim Tropin und beim Conydrin zum Ziele geführt hatten. Sie behandelten die Base mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und erhielten dabei das Jodhydrat eines jodierten Coniin's: $C_8 H_{16} NJ . HJ$, welches beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure eine flüchtige, nach Coniin riechende Base lieferte, die mit Wasserdämpfen überging. Konnte nun auch diese

[1]) Ber. XXIV, 1672.

selbst wegen Mangels an Material nicht näher untersucht werden, so glaubte doch Ladenburg, besonders infolge der Bildung einer ein Atom Jod haltenden Base den Schluss ziehen zu dürfen, dass das rechtsdrehende Pseudoconydrin ebenfalls ein Alkin sei, und dass ihm eine analoge Constitution zukomme, wie dem Conydrin, mit dem es eine grosse Anzahl charakteristischer Eigenschaft teilt.

Es war vorhin die Vermutung ausgesprochen worden, dass das Conydrin, welches sich als nicht identisch mit dem α-Pipecolylmethylalkin erwiesen hatte, entweder dem Lupetidylalkin oder dem Piperidyläthylalkin entsprechen dürfte. Nachdem nunmehr in dem Pseudoconydrin ein neues Isomeres gefunden war, lag die Annahme nahe, dass die beiden eben angeführten Körper mit den Begleitern des Coniin's im Schierling zu identificieren wären. — Zu diesem Zwecke wurden Versuche gemacht, die künstlichen Alkine darzustellen. Nachdem es Alexander [1]) nicht gelungen war, das α-Lupetidylalkin aus α-Picolin und Glycolchlorhydrin zu erhalten, gelang dies Ladenburg und Adam auf einem anderen Wege. Sie stellten zunächst nach der von Ladenburg gegebenen Methode α-Aethylpyridin dar aus Pyridin und Jodäthyl [2]) und liessen auf dieses die entsprechende Menge Formaldehyd und die Hälfte des Gewichts an Wasser einwirken. So erhielten sie das Aethylpyridylalkin oder Lutidylalkin $C_8 H_{11} NO$; dieses wurde in der bekannten Weise durch Natrium und Alkohol reduciert zu α-Lupetidylalkin:



$$C_8 H_{17} NO = C_5 H_9 (CH_2 . CH_2 . CH_2 OH) NH.$$

Diese Base destillierte über zwischen 232° und 234° und erinnert im Geruche sehr an Pseudoconydrin (Siedepunkt 229—231) Versuche, die Base zum Erstarren zu bringen, scheiterten, obschon zu ihrer Lösung Krystallsplitter von Pseudoconydrin und Conydrin zugefügt wurden. Der Körper wurde fest erst in einem Aether-Kohlensäurebade, um jedoch bei zunehmender Temperatur sofort wieder

1) Ber. XXIII, 2714. 2) Ber. XXIV, 1673.

zu schmelzen. - Da der Versuch, an Stelle der OH-Gruppe ein Atom Jod einzuführen scheiterte und da auch zu einer Analyse geeignete Salze nicht erhalten werden konnten, so durfte man annehmen, dass das α-Lupetidylalkin keinem der beiden Begleiter des Coniin's identisch sein konnte.

Es blieb somit die Constitution der beiden natürlichen Basen noch immer unbestimmt; der letzte Versuch, auf diese Weise zu einem Ziele zu gelangen, war noch, das Piperidyläthylalkin darzustellen und es gegebenenfalls mit ihm zu identificieren.

Gelegentlich ihrer Arbeiten über Pyridylketone hatten Engler und Bauer auch das Aethylpyridylketon[1])



$$N.C_5H_4.CO.C_2H_5$$

durch Glühen von picolinsaurem mit propionsaurem Kalk dargestellt. Aus diesem erhielten sie durch Reduktion das α-Aethyl-Piperylalkin oder α-Piperidyläthylalkin



$$NH.C_5H_9.(CH.OH.CH_2.CH_3),$$

welches durch Umkrystallisieren in farblosen Krystallnadeln erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 98—99^0, sublimieren unzersetzt und schmelzen nach der Sublimation bei 100^0. Ein Vergleich dieser Base mit dem bei 101—102^0 schmelzenden Pseudoconydrin lehrte, dass beide Körper hinsichtlish des Geruches, Geschmackes, der Löslichkeit, der Fähigkeit Salze zu bilden, völlig übereinstimmten. Engler und Bauer glaubten daher berechtigt zu sein, dieselben für identisch erachten zu können. Den geringen Unterschied der Schmelzpunkte meinten sie damit erklären zu können, dass die synthetisch gewonnene Base optisch inaktiv war im Gegensatz zu der rechtsdrehenden natürlichen. Ihre Annahme erwies sich indessen sehr bald als irrig, denn es gelang ihnen nicht mit Hilfe der gewöhnlich zum Ziele führenden Mittel das synthetisch gewonnene Alkin zu spalten.[2]) Sie sahen sich daher zu neuen Unter-

---

[1]) Ber. XXIV, 2530. [2]) Ber. XXVII, 1726.

suchungen veranlasst, umsomehr, als sich aus der Mutterlauge des aus Petroleumäther umkrystallisierten α-Piperidyläthylalkin's Krystallnadeln ausgeschieden hatten, die trotz wiederholten Umkrystallisierens konstant zwischen 69,5 ⁰ und 71,5 ⁰ schmolzen. Da dieser Körper dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften hatte, wie das bei 99—100 ⁰ schmelzende Alkin, so sahen sich Engler und Bauer gezwungen, beide als Isomere zu betrachten. Ihre weiteren Arbeiten über denselben Gegenstand führten zu ganz überraschenden Resultaten. — Es zeigte sich nämlich, dass das Golddoppelsalz des Pseudoconydrin's, welches dargestellt worden war, um es mit denjenigen der eben besprochenen Verbindungen zu vergleichen, identisch war mit demjenigen des Conydrin's[1]), dass also auf diese Weise das erstere Alkaloïd in das letztere übergegangen war. Um Fehlschlüsse zu vermeiden, hatten sie aus beiden Goldsalzen die freien Basen wieder ausgeschieden und hatten beide Male einen bei 118 ⁰ schmelzenden Körper, das Conydrin, erhalten.

Diese merkwürdige Umwandlung veranlasste weitere diesbezügliche Untersuchungen des Pseudoconydrin's. — Als Engler die reine bei 101—102 ⁰ schmelzende Base mit einem Ueberschuss von Ligroïn kochte, und zum Filtrat Aether hinzufügte, erhielt er einen in durchsichtigen Blättern krystallisierenden Körper. Unterschied sich dieser schon in der Krystallform wesentlich von der natürlichen Base, so bewies der bei 52—69 ⁰ gelegene Schmelzpunkt deutlich, dass eine Umwandlung derselben stattgefunden hatte. Engler bezeichnete diese Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung zeigte wie das Pseudoconydrin, als „b"-Pseudoconydrin. Dieselbe Umsetzung im umgekehrten Sinne findet statt, wenn man die b-Verbindung der Sublimation unterwirft. Man erhält dann feine Nadeln, die bei 101—102 ⁰ schmelzen. Engler glaubte beim Uebergange der b- in die a-Modification noch eine dritte und

[1]) Ber. XXVII, 1778.

vierte (c- und d-Pseudoconydrin) annehmen zu dürfen, die aber nicht weiter charakterisiert sind.

Liess Engler das Ladenburg'sche α-Pseudoconydrin in einem Ueberschuss von Ligroin mehrere Stunden am Rückflusskühler kochen, so erhielt er nach dem Abdestillieren des grössten Teils des Lösungsmittels aus diesem zwei verschiedene Körper: der eine, der in Blättern krystallisierte, entsprach dem b-Pseudoconydrin, der andere, der in warzenförmigen Krystallen ausgeschieden wurde, erwies sich als Conydrin.

In gleicher Weise wurde aus dem b-Pseudoconydrin die a-Verbindung in feinen Nadeln erhalten; ferner aus der Mutterlauge reines Conydrin und schliesslich auch noch in durchsichtigen Blättern das Ausgangsmaterial. — Das aus dem Pseudoconydrin gewonnene Conydrin wurde auch in krystallographischer Beziehung mit der natürlichen Base identificiert. Dagegen waren die Bemühungen Engler's im umgekehrten Sinne das Conydrin oder die synthetisch gewonnenen Alkine in Pseudoconydrin nach den obigen Methoden überzuführen ohne Erfolg.

Es war früher gezeigt worden, dass weder die Versuche Ladenburg's und Adam's, noch diejenigen von Engler und Bauer den Beweis erbracht hatten, dass die Begleiter dos Coniin's im Schierling einem der drei synthetisch dargestellten Alkine, dem: α-Pipecolylmethylalkin, α-Lupetidylalkin und α-Piperidyläthylalkin entsprechen; es blieb somit, wenn man an der früher gemachten Annahme festhalten wollte, für die beiden Alkaloïde nur noch die racemische Form des α-Pipecolylmethylalkin's. — Aber auch diese Annahme glaubte Engler als nicht zutreffend erachten zu dürfen, denn nachdem für die Conydrine eine ganze Reihe Isomerer gefunden worden waren, konnten diese nach seiner Ansicht nicht alle derselben Formel entsprechen. Es war ihm andrerseits gelungen, die von ihm dargestellten Aethyl-piperylalkine, die entsprechend ihrer Synthese die OH-Gruppe in der Seitenkette enthalten, ohne weiteres vermittelst Alkohol und Natrium in Coniin

überzuführen; dies gelang bei den Conydrinen vermöge derselben Reagentien nicht, vielmehr bedurfte es bei ihnen einer so gewaltsamen Reaktion wie der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, um zum Coniin zu gelangen. Engler meinte hieraus schliessen zu können, dass, die Hydroxylgruppe in den Conydrinen eine andere Stellung haben muss als in den synthetisch dargestellten Alkinbasen" und dass die OH-Gruppe, die in den beiden natürlichen Basen weit schwerer angreifbar ist, als bei den synthetisch gewonnenen Alkinen, sich bei ersteren kaum in der Seitenkette, sondern im Kern befinden dürfte.

Diese Vermutung, die sich mit der ursprünglich von Hofmann ausgesprochenen deckt, steht gegenüber derjenigen, zu welcher Lellmann und Ladenburg auf Grund wichtiger Eigenschaften der beiden Alkaloïde gelangt sind. Ein einwandsfreier Beweis für ihre Richtigkeit ist bisher nicht erbracht worden und es zeigt sich demnach, dass trotz der vielen Arbeiten, die über diesen Gegenstand geschrieben worden sind, eine endgültige Entscheidung über die Stellung der Hydroxylgruppe im Conydrin und im Pseudoconydrin bisher nicht getroffen werden konnte.

Für den folgenden, experimentellen Teil dieser Arbeit ist dies indessen von geringer Bedeutung, da die Reaktionen, die zu den Derivaten der beiden Alkaloïde führen, fast ausnahmslos darauf beruhen, dass das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom ersetzt wird.

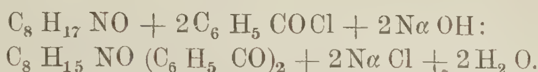
Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Verbindungen diente das in der Fabrik von E. Merk in Darmstadt hergestellte Conydrin und Pseudoconydrin.

I. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Conydrin.

1 gr der freien Base wurde in Wasser und Natronlauge gelöst; hierzu wurden unter beständigem Kühlen und Umschwenken tropfenweise 2 gr Benzoylchlorid zugeführt. Alsdann wurde tüchtig geschüttelt und Natronlauge zugegeben bis zur alkalischen Reaktion. Es zeigten sich bald auf der Oberfläche umherschwimmende Oeltröpfchen. Trotz anhaltenden Schüttelns und Stehenlassens wurde dieses Oel nicht fest, ballte sich aber zu einer grauen, schwammigen Masse zusammen. Nun wurde im Scheidetrichter wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, wobei die entstandene Benzoylverbindung in diesen überging. Nach der Trennung der wässrigen und ätherischen Lösung wurde letztere mit Chlorcalcium getrocknet. Alsdann wurde ein Teil des Aethers abdestilliert und der Rückstand im leicht verschlossenen Kölbchen der langsamen Verdunstung ausgesetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen hatten sich grosse, wasserhelle Krystalle ausgeschieden, die bei weiterem Stehen an Grösse beträchtlich zunahmen. Sie zeigten anscheinend rhombische Prismen und Domenflächen, waren in Aether und Alkohol schwer löslich und schmolzen nach dem

Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator bei 128°. Die Analyse ergab, dass eine Dibenzoyl-Verbindung entstanden war, dass also sowohl das Wasserstoffatom der Imid- als auch der OH-Gruppe ersetzt worden war, entsprechend der Gleichung:



$$C_8H_{17}NO + 2C_6H_5COCl + 2NaOH:$$
$$C_8H_{15}NO(C_6H_5CO)_2 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,138 g Substanz ergaben 0,3828 g CO_2 und 0,09279 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_3$	Gefunden
C = 75,21	75,11
H = 7,12	7,41

0,1404 g Subst. erg. 4,94 ccm N bei 18,5° u. 750 mm

N = 3,99	4,42

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pseudoconydrin.

1 g Base wurde gelöst in Wasser und Natronlauge und unter Kühlen und Schütteln Benzoylchlorid hinzugefügt. Es schied sich bald ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Abdestillieren eines Teiles desselben, wurde die Benzoylverbindung als weisse Krystallmasse gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Aether, in welchem der Körper bedeutend leichter löslich ist, als der entsprechende des Conydrin's, wurde er in blendend weissen Nadeln erhalten. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich und schmelzen bei 108°. Die Analyse zeigte, dass hier eine Monobenzoylverbindung entstanden war und lieferte folgende Werte:

0,1122 g Subst. gaben 0,299 g CO_2 u. 0,086 g H_2O

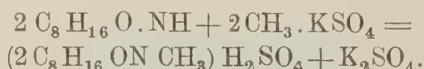
0,1726 g „ gaben 9,2 ccm N bei 749 mm u. 26°

Berechnet für:	$C_{15}H_{21}NO_2$	Gefunden:
C = 72,87		72,68
H = 8,50		8,71
N = 5,67		5,93

III. Darstellung von Methyl-Conydrin.

Als sekundäre Base musste das Conydrin das Wasserstoffatom der Imidgruppe gegen Alkyl ersetzen lassen; dies wurde erreicht nach der von Ladenburg gegebenen Methode:

2 g Conydrin wurden mit der 8fachen Menge von methylschwefelsaurem Kali in der doppelten Menge Wasser gelöst und das Ganze am Rückflussküler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 8 Stunden zeigte die Lösung, die eine schwach gelbe Färbung angenommen hatte, eine neutrale bis schwach sauere Reaktion, ein Zeichen, dass die Methylierung vor sich gegangen war. Die Gleichung, die den Verlauf der Umsetzung angiebt, lautet:



$$2\,C_8H_{16}O.NH + 2\,CH_3.KSO_4 =$$
$$(2\,C_8H_{16}ON\,CH_3)\,H_2SO_4 + K_2SO_4.$$

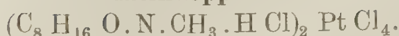
Nach dem Erkalten wurde die Lösung mittelst Schwefelsäure schwach angesäuert und zur Entfernung event. Beimengungen (Kohlenwasserstoffe etc.) dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde die wässrige Lösung stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser nur noch ganz geringe Spuren der Base aufnahm, welches Ziel erst nach etwa 20maliger Wiederholung erreicht werden konnte. Nach dem Trocknen des Aethers und dem Abdestillieren der Hauptmenge desselben, wurde ein in schönen, wasserhellen Nadeln krystallisierender Körper erhalten.

Da zu befürchten war, dass derselbe noch einen Teil unzersetzter, sekundärer Ausgangsbase enthielt, musste diese von der entstanden sein sollenden tertiären Base getrennt werden. Dies war leicht zu erreichen durch Einwirkung von Kaliumnitrit, welches bekanntlich nur die

sekundären, nicht aber die tertiären Basen in ihre Nitroso-Verbindungen überführt. Es wurden also die oben erhaltenen Krystalle in Wasser gelöst, wenige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und die Lösung mit $K\,NO_2$ versetzt, um etwa vorhandenes Conydrin in seine Nitroso-Verbindung überzuführen. Es wurde soviel Nitrit angewendet, als wenn die sekundäre Base sich unverändert erhalten hätte. Trotzdem trat eine sichtbare Veränderung bezw. Trübung beim Eintragen desselben nicht ein, sodass anzunehmen war, dass alles Conydrin in tertiäre Base übergeführt war, und die vorher erhaltenen Krystalle reines Methyl-Conydrin waren. Trotzdem wurde zur grösseren Sicherheit jetzt dennoch mit Aether ausgeschüttelt, ohne dass indessen, nach dem Abdestillieren desselben irgendwelche Nitroso-Verbindung zurückgeblieben wäre.

Durch die Einwirkung des Kaliumnitrit's konnte nun aber Esterificierung eingetreten sein; um diesen ev. entstandenen Salpetrigsäure-Ester zu verseifen, wurde die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf dem Drahtnetz 2—3 Stunden lang gekocht, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass nicht allzuviel Wasser verdampfte und die schwefelsaure Lösung zu concentriert wurde. Nach dem Erkalten machte ich stark alkalisch und schüttelte etwa 20 mal heftig mit Aether aus. Die Hauptmenge desselben wurde alsdann abdestilliert und die im Lösungsmittel enthaltene Base mit geschmolzener Pottasche 24 Stunden getrocknet. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches im Schwefelsäure-Exsiccator teilweise in wasserhellen Nadeln erstarrte. Dieselben waren an der Luft leider zerfliesslich; sie mussten daher mit möglichster Schnelligkeit abgepresst werden. Zur Analyse waren sie infolgedessen auch nicht geeignet, dagegen zeigte sich, dass das salzsaure Salz der erhaltenen Base mit Platinchloridlösung ein schön krystallisierendes Doppelsalz lieferte, dessen Analyse die Reinheit des gewonnenen Methyl-Conydrin's: $C_8\,H_{16}\,O.N.CH_3$ erwies.

Platindoppelsalz.



$(C_8\,H_{16}\,O.N.CH_3.H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4.$

Dasselbe wurde erhalten durch Hinzugiessen der berechneten Menge Platinchloridlösung zur salzsaueren Lösung der Base. Es fiel hierbei zunächst nichts aus; erst nachdem das Salz etwa 10 Stunden im Exsiccator gestanden, wurde es in hyacintroten Krystallen gewonnen Es wurde nun abgesaugt, mit Alkohol-Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert; das Platinsalz wurde auf diese Weise in grossen, anscheinend rhombischen, prismatischen Krystallen erhalten. Nach dem Trocknen schmolzen dieselben scharf bei 193°; schon bei 190° aber begann das Salz sich dunkler zu färben.

Bei der Analyse gaben:

0,1982 g Subst. 0,2166 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.
0,2465 g „ 0,0666 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 29,88	29,80
H = 5,53	5,64
Pt = 26,91	27,02.

Mehrere Versuche hatten ergeben, dass das salzsaure Salz der zerfliesslichen, tertiären Base auch mit Goldchlorid- und Sublimatlösung schön krystallisierende Doppelsalze lieferte. Um diese darstellen zu können, musste ich mir neues Methyl-Conydrin herstellen, da die Ausbeute trotz sorgfältiger Befolgung der sonst gute Resultate gebenden Methode nicht die erhoffte war. Ich glaubte dies darauf zurückführen zu müssen, dass durch das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, welches erforderlich war, um den ev. gebildeten Salpetrigsäure-Ester zu verseifen, eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden hatte, die sich bemerkbar machte, durch eine schwache Gelbfärbung der Lösung. Da nun andrerseits das Nicht-Entstehen der Nitroso-Verbindung sowie die Reinheit der tertiären Base ergeben hatte, dass die Gesamtmenge der sekundären Base

in die tertiäre übergeführt worden war, so glaubte ich bei Herstellung neuer Mengen der letzteren auf die Behandlung mit $K NO_2$ und demnach natürlich auch auf das Kochen mit $H_2 SO_4$ verzichten zu können.

2 gr Conydrin wurden genau wie vorher mit methylschwefelsaurem Kali und Wasser erwärmt. Es wurde dann erst in saurer, später in alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem die Hauptmenge desselben abdestilliert und der Rest mit $K_2 CO_3$ getrocknet worden war, wurde derselbe im leicht verschlossenen Gefäss dem freiwilligen, langsamen Verdunsten ausgesetzt. Nach etwa 2 Tagen hatten sich zolllange, das ganze Gefäss durchsetzende Nadeln abgeschieden. Dieselben waren ziemlich leicht zerfliesslich und mussten nach meiner Voraussetzung reine, tertiäre Base sein. Um dies nachweisen zu können, verwandelte ich einen kleinen Teil der erhaltenen Krystalle nach der vorhin beschriebenen Weise in das Platindoppelsalz und bestimmte den Schmelzpunkt desselben bei 192—193°. Da die vorher erhaltene Doppelverbindung bei 193° geschmolzen war, so durfte dadurch wohl die Identität beider Salze und damit auch diejenige der beide Male verwendeten zerfliesslichen Krystalle bewiesen worden sein.

Es wurde die nunmehr gewonnene Menge Methyl-Conydrin, die beträchtlich grösser war als das erste Mal, in das salzsaure Salz umgewandelt und dieses auf die Gold- und Quecksilberdoppelverbindung verarbeitet.

Golddoppelsalz.



$(C_8 H_{16} O.N.CH_3 H Cl) Au Cl_3$.

Beim Zugiessen der berechneten Menge Goldchloridlösung zu der salzsauren Lösung der Base, fiel das Goldsalz als gelbes Oel aus, das aber im Exsiccator nach wenigen Stunden krystallinisch erstarrte. Auch aus der überstehenden, wässerigen Lösung war noch ein Teil in sehr schönen, hellgelben Krystallen herausgekommen. Das

Goldsalz ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; aus letzterem, das mit wenig HCl angesäuert war, wurde es unkrystallisiert und nach längerem Stehen im Exsiccator in schönen, millimetergrossen Tafeln erhalten. Die Doppelverbindung ist ziemlich unbeständig und wird leicht reduciert; sie schmilzt bei 102°, nachdem sie schon vorher bei 95° begonnen hat sich dunkler zu färben. Bei der Analyse ergaben:

0,1241 gr Subst. 0,0492 gr Au

Berechnet für	Gefunden
$(C_8 H_{16} O . N . CH_3 . H Cl) Au Cl_3$	
Au = 39,60	39,64

Quecksilberdoppelsalz.



$(C_8 H_{16} O . N CH_3 . H Cl) . 5 Hg Cl_2$.

Zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes wurde eine in der Hitze mässig concentrierte Sublimatlösung hinzugegeben, welche die auf 6—7 Moleküle berechnete Menge Quecksilberchlorid enthielt. Die Doppelverbindung fiel aus als schwerer, weisser Niederschlag, der sich sofort am Boden niedersetzte. Nach dem Absaugen konnte das Salz, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, mit diesem ausgewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus warmem H_2O wurden grosse, weisse Krystalle erhalten, die sich schon mit blossem Auge als Rhomboder erkennen liessen. Das Doppelsalz schmolz bei 168—170° und enthielt 5 Moleküle Quecksilberchlorid, was die folgende Analyse bewies:

0,40415 gr Subst. gaben 0,3035 Hg S getrocknet bei 110°

Berechnet für	Gefunden:
$(C_8 H_{16} O . N . CH_3 . H Cl) . 5 Hg Cl_2$	
Hg = 64,58	64,73

IV. Methyl-Pseudoconydrin.

Nachdem es gelungen war, das Methyl-Conydrin bezw. dessen Doppelsalze in schön krystallinischer Form zu er-

halten, liess sich vermuten, dass dies auch der Fall sein würde beim Pseudoconydrin.

Die Base wurde in entsprechender Weise behandelt, wie ihre isomere. 3 gr Pseudoconydrin wurden zusammen mit 24 gr Methylschwefelsaurem Kali in etwa 60 gr Wasser gelöst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr 12 Stunden war die völlige Umsetzung erreicht.

Nachdem das Ganze, das eine gelbe Farbe angenommen hatte, erkaltet war, wurde mit verdünnter H_2SO_4 schwach angesäuert und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde dann vermittelst Aetznatrons unter Abkühlen stark alkalisch gemacht und ihr die entstandene tertiäre Base durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Es erwies sich auch hier als notwendig, dies etwa 20 mal zu wiederholen, ehe der Aether nur noch so geringe Spuren Base aufnahm, dass man dieselben bei der geringen Menge des angewandten, kostbaren Materials vernachlässigen konnte. Die Hauptmenge des Aethers wurde abdestilliert und der Rückstand mit K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb ein etwas dunkel gefärbtes Oel zurück, aus welchem sich nach mehrstündigem Stehen im Vacuum wasserhelle Nadeln ausschieden, die an der Luft bald zerflossen.

Es lag die Annahme nahe, dass, da unter genau denselben Bedingungen gearbeitet worden war wie beim Conydrin, auch hier die gesammte sekundäre Base in die tertiäre übergeführt worden war, sodass sich die Zugabe von Natriumnitrit und das nachher erforderliche Kochen mit Schwefelsäure erübrigte. Es wurde darum zunächst ein kleiner Teil der erhaltenen Base verarbeitet um erst festzustellen, ob die erwünschte Methyl-Verbindung in erforderlicher Reinheit vorlag.

Die Base wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und es zeigte sich nach etwa 12stündigem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator, dass das salzsaure Salz einen krystallisierenden Körper lieferte. Derselbe erwies sich

als luftbeständig; er wurde abgesaugt und aus Wasser, in dem er leicht löslich war, umkrystallisiert. Das Salz schied sich nach längerem Stehen im Vacuum in weissen, millimeterlangen Nadeln aus, die in Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich waren und bei 146° schmolzen. Die Reinheit des Körpers wurde bewiesen durch folgende Analyse:

0,2031 g gaben 0,4156 g CO_2 und 0,1917 g H_2O.

Berechnet für:	$(C_8 H_{16} O.N.CH_3) HCl.$	Gefunden:
C = 55,96		55,81
H = 10,36		10,49.

Eine Chlor-Bestimmung ergab in:

0,2097 g Substanz 0,1529 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
Cl = 18,13	18,05.

Da die durch die Analyse gefundenen Worte den berechneten innerhalb der erlaubten Fehlergrenze entsprachen, so war damit nicht nur die Reinheit des salzsauren Salzes, sondern auch diejenige der in zerfliesslichen Krystallen erhaltenen tertiären Base: $C_8 H_{16} O.N.CH_3$ erwiesen, und damit die früher gemachte Annahme, dass diese ausschliesslich erhalten worden war, bestättigt.

Platindoppelsalz.

Die conc. salzsaure Lösang der Base wurde mit der berechneten Menge $PtCl_4$-Lösung zusammengebracht, ohne dass etwas ausfiel. Trotz mehrtägigen Stehens unter dem Exsiccator war, obschon die Lösung bis zur Syrupdicke eingeengt war, eine Krystallisation nicht zu beobachten. Das Salz war zähe und haftete an den Wandungen des Gefässes. Erst nach häufigem Umrühren und fortwährendem Stehen im Exsiccator wurde es trocken. Mit Alkohol und Aether konnte es nicht gewaschen werden, da es sofort feucht und schmierig wurde. Dasselbe geschah an der Luft, so dass eine Schmelzpunktbestimmung nicht vorgenommen werden konnte. Der Versuch einer Analyse

unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln ergab nahezu 2 % Platin zuviel, was dadurch seine Erklärung findet, dass das Salz weder durch Auswaschen noch durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte.

Golddoppelsalz.

Beim Zusammengiessen der berechneten Menge Goldchloridlösung zu einer heissen, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes, entstand keinerlei Ausscheidung. Erst nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator begannen sich Oeltröpfchen abzuscheiden, die sich bald am Boden des Gefässes als dickes, gelbes Oel sammelten, das selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

Quecksilberdoppelsalz.



$(C_8 H_{16} O . N CH_3 . H Cl)$ 5 $Hg Cl_2$.

Etwas mehr als die auf 6 Moleküle berechnete Menge Quecksilberchloridlösung wurde heiss zur salzsauren Base hinzugegossen. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, der sich bald zu Boden setzte. Das Salz wurde durch Dekantieren mit kaltem Wasser, in dem es schwer löslich ist, gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde es aus warmem Wasser umkrystallisiert und nach 24 Stunden in weissen, rhomboederähnlichen, grossen Krystallen gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—167°.

Die Analyse ergab die oben angeführte Zusammensetzung:

0,4053 g Substanz gaben 0,3027 g Hg S
getrocknet bei 110°.

Berechnet für: $(C_8 H_{16} O . N CH_3 H Cl)$ 5 $Hg Cl$.	Gefunden:
Hg = 64,58	64,37.

V. Darstellung des Chlormethylat's des Methyl-Conydrin's.

Nachdem es gelungen war, das Methyl-Conydrin zu gewinnen und seine Reinheit durch Salze nachzuweisen,

war zu erwarten, dass dasselbe als tertiäre Base ein Molekül Jodmethyl addieren würde unter Bildung eines Jodmethylats des Methyl-Conydrin's. Einfacher und schneller konnte man diese Verbindung begreiflicherweise erhalten durch direkte Behandlung des Conydrins mit der auf die sekundäre Base berechneten Menge CH_3 J. Der Versuch hat gelehrt, dass die Reaktion am besten in methylalkoholischer Lösung verläuft. Es wurde darum die freie Base zusammen mit der berechneten Menge Kalihydrat in der etwa fünfzehnfachen Menge Methylalkohol gelöst und hierzu die etwas überschüssige Menge Jodmethyl gebracht. Wegen der Heftigkeit der Reaktion war Vorsicht zu empfehlen; es wurde das CH_3 J am besten durch einen auf den Digestionskolben aufgesetzten Rückflusskühler bezw. vermittelst eines T-Rohrs unter Eiskühlung langsam zutropfen gelassen. Nachdem dies geschehen, wurde das Ganze mehrere Stunden stehen gelassen; in dieser Zeit hatten sich mächtige, baumartig verzweigte Krystalle ausgeschieden. Dieselben lösten sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. In einer Schale wurde darauf die erhaltene Jodmethylverbindung von dem überschüssigen Methylalkohol und Jodmethyl befreit. Der Rückstand wurde zur Trockne gebracht, fein zerrieben und mit vorher filtriertem Chloroform das in Lösung gehende Jodid der Dimethylverbindung ausgezogen. Es erwies sich dies als sehr langwierig, denn selbst nach 20maligem heftigem Schütteln in der Kälte wie in der Wärme konnten im Chloroform durch Silbernitrat noch beträchtliche Mengen des Jodids nachgewiesen werden. Nach noch öfter wiederholtem Ausschütteln wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Im Exsiccator krystallisierte aus diesem das Dimethylconydriniumjodid in prachtvollen, augenscheinlich monosymetrischen Säulen mit oben aufsitzenden Hemipyramiden aus. Der neue Körper ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in Wasser, aus welchem er gleichfalls in schön krystallinischer Form er-

halten werden kann. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 215°; folgende Analyse ergab die Reinheit des Jodids:

0,1874 g Subst. gaben 0,129 g H_2O und 0,276 g CO_2.

Berechnet für: $C_8H_{16}O.N(CH_3)_2J$	Gefunden:
C = 40,13	40,17
H = 7,36	7,64.

Das Jodid wurde dann in Wasser aufgenommen und durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlormethylat übergeführt. Schon nach wenigen Minuten gewahrte man eine Gelbfärbung des Gemisches, herrührend von dem ausgeschiedenen Jodsilber. Nachdem von dem überschüssigen Chlorsilber und dem gebildeten AgJ abfiltriert worden war, wurde das nahezu farblose Filtrat auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft und dann in den Schwefelsäure-Exsiccator gebracht. Nach wenigen Stunden hatte sich das Chlormethylat in federförmigen, wasserhellen Krystallen ausgeschieden. An die Luft gebracht, zerfloss es nach wenigen Minuten; da es sich demnach zur Analyse nicht eignete, wurden seine krystallisierenden Doppelsalze dargestellt.

Platindoppelsalz.



$[C_8H_{16}ON(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$

Dasselbe fällt beim Versetzen der erwärmten conc. Lösung des Chlormethylat's mit etwas mehr als der berechneten Menge Platinchloridlösung augenblicklich als weingelber Niederschlag aus; derselbe wurde nach etwa einstündigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol-Aether gründlich gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisiert. Aus diesem wurde das Salz in tafelförmigen, roten Krystallen gewonnen. Zerrieben lieferten dieselben ein hellrotes Pulver, das, bei 110° getrocknet, zwischen 211° und 212° schmolz, nachdem es schon bei 205° begonnen hatte, sich dunkel zu färben. Die Analyse lieferte das gewünschte Resultat:

0,2111 g Subst. gaben 0,2469 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
 $[C_8H_{16}O.N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$	
C = 32,04	31,91
H = 5,87	6,05

0,1525 g Subst. gaben 0,0396 g Pt

Berechnet für:	Gefunden:
Pt = 25,90	25,96

Golddoppelsalz.



$[C_8H_{16}O.N(CH_3)_2Cl]AuCl_3$.

Das Goldsalz fiel beim Zusatz der erforderlichen Menge Goldchloridlösung sofort als hellgelber, schwerer Niederschlag aus, der sich bald zu Boden setzte. Das Salz wurde nach dem Absaugen gewaschen und aus Salzsäurehaltendem, warmem Wasser umkrystallisiert. Es schied sich nach wenigen Stunden in prächtigen, mehrere Millimeter langen, hellgelben Nadeln aus. Es ist in Wasser wie in Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 116°.

Bei der Analyse gaben:

0,1945 g Substanz 0,07485 Au

Berechnet	Gefunden
Au = 38,57	38,49.

Quecksilberdoppelsalz.



$[C_8H_{16}O.N(CH_3)_2Cl]5HgCl_2$.

Dasselbe fiel als voluminöser, weisser Niederschlag aus, als zur heissen, ziemlich conc. Lösung des Chlorid's, die auf etwa 6 Moleküle berechnete Menge Quecksilberchloridlösung hinzugegossen wurde. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und das Salz durch Dekantieren mit kaltem Wasser gewaschen. Es wurde aus heissem H_2O umkrystallisiert und aus diesem in schönen, weissen Krystallen gewonnen, die sich unter dem Mikroskop unschwer als Rhomboeder erkennen liessen. Die Doppelverbindung war schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und

schmolz bei 173—174°. Die Analyse ergab die oben angegebene Zusammensetzung:

0,4105 g Subst. lieferten 0,3042 g Hg S

Berechuet	Gefunden
Hg = 64,10	63,89.

VI. Darstellung des Chlormethylat's des Methyl-Pseudoconydrin's.

Zur Gewinnung des Chlormethylat's wurde die Base in ähnlicher Weise behandelt wie das Conydrin. Sie wurde zusammen mit Aetzkali gelöst in Methylalkohol und hierzu unter beständigem Kühlen Jodmethyl gefügt. Nach beendeter Reaktion schied sich das Jodid in langen, wasserhellen Nadeln ab. Es wurde der überschüssige Methylalkohol und das eventl. nicht verbrauchte Jodmethyl abgedampft und der Rückstand zur Trockne gebracht. Durch wiederholtes Ausschütteln wurde diesem das Jodmethylat mittelst Chloroform entzogen. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser und wurde aus diesem in weissen, bei 179° schmelzenden Nadeln gewonnen.

Eine wässerige Lösung des Jodid's wurde durch Behandeln mit Chlorsilber in das Chlormethylat übergeführt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft und der Rückstand unter den Schwefelsäure-Exsiccator gebracht; nach mehreren Stunden erhielt man das Chlorid in wasserhellen Krystallen. Dieselben waren wiederum nicht luftbeständig und so wurde die Reinheit des Körpers durch seine Salze bestimmt.

Platindoppelsalz.



$[C_8 H_{16} O . N (CH_3)_2 Cl]_2 Pt Cl_4.$

Beim Zugiessen der berechneten Menge Platinchloridlösung zu einer wässerigen Lösung des Chlorids fiel zunächst nichts aus. Erst nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade erhielt man orangefarbene Krystalle. Dieselben waren schwer löslich in kaltem Wasser und

3*

Alkohol, fast unlöslich in Aether. Das Salz wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und in schönen, durch Verwachsung vieler kleiner Krystalle gebildeten Aggregaten gewonnen. Es schmolz bei 211^{0}, nachdem es bei 205^{0} begonnen hatte sich zu schwärzen. Folgende Analyse bewies seine Zusammensetzung und Reinheit:

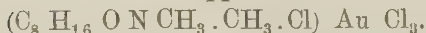
0,204 g Substanz gaben 0,2382 g CO_2 u. 0,1103 g H_2O

Berechnet	Gefunden
C = 32,04	31,85
H = 5,87	6,01

0,1198 g Substanz gaben 0,03105 g Pt

Berechnet	Gefunden
Pt = 25,90	25,92

Golddoppelsalz.


$(C_8 H_{16} O N CH_3 . CH_3 . Cl) Au Cl_3$.

Das Goldsalz fiel beim Versetzen des Chlorid's mit der erforderlichen Menge $Au Cl_3$-Lösung als dichter, milchiger Niederschlag aus, der sich rasch als hellgelbes Oel zu Boden setzte. In den Schwefelsäure-Exsiccator gestellt, erstarrte dasselbe zu warzenförmigen Krystallaggregaten; aus der überstehenden, wässrigen Lösung schieden sich noch geringe Mengen des Goldsalzes als feine, stark zerfressene Krystallnädelchen aus. Nach dem Absaugen und genügendem Auswaschen der Doppelverbindung wurde sie aus Wasser umkrystallisiert und hieraus in hellgelben, mehrere Millimeter langen Nadeln gewonnen. Das Salz war schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und schmolz bei 90^{0}.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2101 g Substanz gaben 0,0809 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 38,57	38,53.

Quecksilberdoppelsalz.


$(C_8 H_{16} O N . CH_3 . CH_3 Cl) 5 Hg Cl_2$.

Dasselbe fiel als voluminöser, weisser Niederschlag aus, als zur Lösung des Chlorid's ein Ueberschuss kalt gesättigter

Sublimatlösung hinzugegossen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bildete es stark glänzende, weisse Krystalle, die unter dem Mikroskop rhombische Form vermuten liessen. Der Körper, der in Alkohol schwer-, in Aether unlöslich war, schmolz bei 184°. Die Hg-Bestimmung ergab die oben angegebene Zusammensetzung:

0,3991 g Subst. gaben 0,298 g Hg S getrocknet bei 110°.

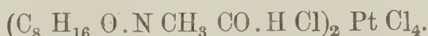
Berechnet:	Gefunden:
Hg = 64,10	64,36.

VII. Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Conydrin.

Zur Darstellung der Acetyl-Verbindung des Conydrin's wurde die freie Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt. Beim Eintragen desselben wurde eine ziemlich starke Wärmeentwicklung beobachtet, so dass gekühlt werden musste. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie eine schöne, rote Farbe annahm. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und mit diesem kurze Zeit gekocht, um etwa vorhandenes Anhydrid in Essigsäure überzuführen. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung zunächst in saurer Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit fester Soda versetzt bis gerade zum Eintritt der alkalischen Reaktion. Jetzt wurde ihr die entstandene Acetyl-Verbindung durch oft wiederholtes Schütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel abgedunstet. Es blieb die Acetyl-Verbindung als ein nahezu farbloses Oel zurück, welches trotz tagelangen Stehens im Exsiccator nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Durch Lösen desselben in wenig verdünnter Salzsäure erhielt man das gleichfalls nicht krystallisierende salzsaure Salz, welches indessen schön krystallisierende Doppelverbindungen lieferte, so dass die

Bestimmung des Acetyl-Conydrin's durch seine Salze herbeigeführt werden konnte.

Platindoppelsalz.



$(C_8 H_{16} O . N CH_3 CO . H Cl)_2 Pt Cl_4$.

Eine conc. Lösung des salzsauren Salzes wurde mit der erforderlichen Menge $Pt Cl_4$-Lösung versetzt, wobei sich momentan das Salz als orangefarbner Niederschlag ausschied. Es wurde aus schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiert; während der Nacht schieden sich prachtvolle, anscheinend rhombische Säulen aus, deren einige nach längerem Stehen die Länge von 4—5 Millimetern erreichten. Das Salz schmolz, nachdem es bei 110° getrocknet war, bei 188°.

0,2007 g Subst. gaben 0,2262 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 30,85	30,71
H = 5,14	5,25.

0,1311 g Substanz gaben 0,0331 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,098	25,24.

Golddoppelsalz.



$(C_8 H_{16} O N . CH_3 CO . H Cl) Au Cl_3$

Dasselbe fiel beim Zusetzen wässrigen Goldchlorids zur salzsauren Lösung der Acetylverbindung sofort als milchiger, hellgelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, gewaschen und aus H Cl-haltigem Wasser umkrystallisiert. Nach 2 Tagen etwa war das Salz in schönen, hellgelben, von einem Punkte ausstrahlenden Nadeln auskrystallisiert Exsiccatortrocken schmolz es bei 91°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,123 g Substanz gaben 0,0464 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 37,54.	37,73.

Quecksilberdoppelsalz.

Dasselbe fiel beim Zusammengiessen einer überschüssigen Menge Hg Cl_2-Lösung zu derjenigen des salzsauren Salzes als milchiger Niederschlag aus, der sich bald am Boden vereinigte. Das Salz wurde nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus H_2O umkrystallisiert; es lieferte kleine Kryställchen, deren Form auch unter dem Mikroskop nicht annähernd bestimmt werden konnte. Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 185—187°; eine Analyse auszuführen hinderte der Mangel an Material.

VIII. Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Pseudoconydrin.

Die Base wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäure-Anhydrid unter Abkühlen zusammengebracht und mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit hatte die Lösung eine hyacinthrote Farbe angenommen, sie wurde in heissem Wasser gelöst und kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde zuerst in saurer Lösung mit Aether ausgeschüttelt und darauf mit Soda alkalisch gemacht. Der wässrigen Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether die Acetylverbindung entzogen. Aus dem Aether wurde nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali der gebildete Körper als nahezu farbloses Oel gewonnen. Dasselbe war ebenfalls nicht zum Erstarren zu bringen, obschon es tagelang im Exsiccator stand. Das salzsaure Salz, welches gleichfalls nicht fest wurde, lieferte krystallisierende Doppelsalze.

Platindoppelsalz.


$(C_8\ H_{16}\ O\ N\ CH_3\ CO.HCl)_2\ Pt\ Cl_4$

Beim Zusatz einer überschüssigen Menge Platinchloridlösung zu einer ziemlich conc. Lösung der salzsauren Base fiel weder in der Wärme noch in der Kälte zuerst etwas aus. Erst nach dem Einengen auf dem Wasserbade und längerem Stehen im Exsiccator schieden sich kleine aber

scharf begrenzte Krystalle aus, die entweder Würfel oder Rhomboeder sein konnten Das Salz wurde sorgfältig mit Alkohol-Aether gewaschen, da es seiner geringen Menge wegen nicht umkrystallisiert wurde. Es schmolz nicht scharf bei 176—178°; die Elementar Analyse lieferte folgende Werte:

0,1064 g Subst. gaben 0,1196 g CO_2 und 0,05095 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 30,85	5,32
H = 5,14	30,66.

Golddoppelsalz.

Beim Zusammengiessen der heissen, wässerigen Lösung der salzsauren Acetyl-Verbindung mit der etwas mehr als berechneten Menge Goldchloridlösung bildeten sich kleine Oeltröpfchen, die sich bald am Boden des Gefässes zu einer dicken Oelschicht vereinigten. Mehrtägiges Stehen unter dem Exsiccator führte, nachdem fast die gesammte Menge der überstehenden, wässrigen Lösung verdunstet war, zur Krystallisation, die, als sie einmal begonnen, ungemein rasch fortschritt. Das Salz krystallisierte in schönen, breiten Nadeln, die, radial von einem Punkte ausstrahlend, sich nach der Spitze zu konisch verjüngten. Es erwies sich leider nicht als luftbeständig, war in Alkohol leicht löslich und wurde selbst beim Waschen mit trockenem Aether bald feucht und zähe. Die Analyse, die unter den nötigen Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurde, ergab, wie zu erwarten, zu viel Gold, da die Eigenschaften des Salzes eine wirkliche Reinigung ausschlossen.

Durch Sublimatlösung wurde das salzsaure Salz getrübt unter Abscheidung einer öligen Fällung, die sich im Exsiccator zu unscheinbaren Wärzchen vereinigte. Mangel an Material hinderte daran, dass das Quecksilberdoppelsalz des Acetyl-Pseudoconydrin's in genügender Menge dargestellt, gereinigt und untersucht werden konnte.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Schönfelder, evangelischer Confession, wurde geboren am 5. August 1871 als Sohn des Bäckermeisters Julius Schönfelder zu Breslau. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Elementarschule daselbst und später auf der Ober-Realschule. Michaelis 1891 bestand ich das Abiturienten-Examen und widmete mich von dieser Zeit an dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie auf der Universität zu Breslau. Am 20. Juli dieses Jahres bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abel, Ahrens, Baeumker, Chun, Cohn, Ebbinghaus, Freudenthal, Gürich, Heydweiller, Hintze, Kaufmann, Ladenburg, Lenard, O. E. Meyer, Milch, Partsch, Pax.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Eine endgültige Entscheidung über die Stellung der Hydroxylgruppe im Conydrin und Pseudoconydrin kann bisher nicht getroffen werden.
2. Es ist höchst wahrscheinlich, dass das als Helium bezeichnete Gas nur ein Element enthält.
3. Es ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Veränderungen von Halogensalzen auf der Bildung neuer, chemischer Verbindungen, oder auf der Entstehung physikalischer Isomerer beruht.
4. Es ist unzulässig, ein selbständiges, triponales System anzunehmen.